

179/1

DIIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2002 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

013024311 **Image available**

WPI Acc No: 2000-196162/ 200018

XRAM Acc No: C00-060988

**High temperature resistant flexible printing dye for printing
thin-walled, deep-drawn, decorated molded articles includes a binder
including a thermoplastic polyester polyurethane**

Patent Assignee: MCGAVIGAN LTD JOHN (MCGA-N)

Inventor: MUNRO A H

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 19832570	A1	20000217	DE 1032570	A	19980720	200018 B

Priority Applications (No Type Date): DE 1032570 A 19980720

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
DE 19832570	A1		9	C09D-011/10	

Abstract (Basic): DE 19832570 A1

NOVELTY - Flexible printing dye with good high-temperature resistance contains a binder including a thermoplastic polyester polyurethane.

DETAILED DESCRIPTION - High temperature resistant flexible printing dye for printing plastic comprises pigment, solvent, aids and at least 20 wt.% of a binder comprising:

(A) 40-90 wt.% of a homopolycarbonate based on 4,4'-dihydroxydiphenyl-3,3,5-trimethylcyclohexane of formula (I) and of mol. wt. 20,000-40,000 and/or a copolycarbonate of formula (II) and of mol. wt. 30,000-50,000 based on 4,4'-dihydroxydiphenyl isopropane and 4,4'-dihydroxydiphenyl-3,3,5-trimethylcyclohexane; and

(B) 60-10 wt.% of a thermoplastic polyester polyurethane (PEPU) prepared from diisocyanates with an aliphatic polyester polyol of mol. wt. 1000-5000 and NCO/OH equivalent ratio 0.9:1.0 to 1.0:1.1, optionally in the presence of a catalyst in a solvent without active H.

USE - For in the form of a printed film for thin-walled, deep-drawn, decorated molded articles (claimed), e.g. for housings for mobile phones, casings for instruments and switches.

ADVANTAGE - The dye has good high-temperature resistance.

pp; 9 DwgNo 0/0

Technology Focus:

TECHNOLOGY FOCUS - POLYMERS - Preferred Components: The binder components are dissolved in a solvent(s), preferably aromatic hydrocarbon, cyclohexanone, diacetone alcohol or methoxypropyl acetate (claimed).

Preferred Composition: The binder is present at 20-45 wt.% and 5-35 pts. wt. (A) and 2-20 pts. wt. (B) are each dissolved in 100 pts. wt. solvent(s), preferably and (A) comprises a mixture of polymers (I) and (II). The dye is applied on a film, preferably which is sprayed with a thermoplastic material, especially polycarbonate, styrene-acrylonitrile copolymer, polyarylsulfone, ABS graft mixed polymer or PMMA (claimed). The PEPU is tack-free and thermoplastic at room temperature and has a mol. wt. of above 10,000, preferably 100,000-500,000.

Title Terms: HIGH; TEMPERATURE; RESISTANCE; FLEXIBLE; PRINT; DYE; PRINT; THIN; WALL; DEEP; DRAW; DECORATE; ARTICLE; BIND; THERMOPLASTIC; POLYESTER; POLYURETHANE

Derwent Class: A23; A25; A97; G02

International Patent Class (Main): C09D-011/10

International Patent Class (Additional): B29C-045/14; C08G-064/16;

C08J-005/18; C08L-069/00; C08L-075/06

File Segment: CPI

BEST AVAILABLE COPY



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 198 32 570 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 198 32 570.3
㉔ Anmeldetag: 20. 7. 1998
㉕ Offenlegungstag: 17. 2. 2000

㉑ Int. Cl.⁷:
C 09 D 11/10

C 08 G 64/16
C 08 L 69/00
C 08 L 75/06
C 08 J 5/18
B 29 C 45/14
// C 08 G 69/00

DE 198 32 570 A 1

㉑ Anmelder:
John McGavigan Ltd., Kirkintilloch, Glasgow, GB

㉒ Vertreter:
Kern, Brehm & Partner GbR, 81369 München

㉓ Erfinder:
Munro, Alastair Hunter, Glasgow,
Schottland/Scotland, GB

㉔ Entgegenhaltungen:
DE 44 24 106 A1
DE 44 21 561 A1
DE 42 15 209 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

㉕ Hochtemperaturbeständige flexible Druckfarbe und deren Verwendung

㉖ Eine hochtemperaturbeständige flexible Druckfarbe zum Bedrucken von Kunststoffen, besteht aus Pigment, Bindemittel, Lösemittel und gegebenenfalls üblichen Druckfarben-Hilfsstoffen, wobei der Bindemittelgehalt wenigstens 20 Gew.-% ausmacht, bezogen auf das Druckfarben-Gesamtgewicht.
Dieses Bindemittel besteht seinerseits aus 40 bis 90 Gew.-% erster Bindemittelkomponente und aus 60 bis 10 Gew.-% zweiter Bindemittelkomponente. Die erste Bindemittelkomponente ist ein Homopolycarbonat auf der Basis 4,4'-Dihydroxydiphenyl-3,3,5-trimethylcyclohexan mit einem mittleren Molekulargewicht von 20000 bis 40000 und/oder ein Copolycarbonat auf der Basis 4,4'-Dihydroxydiphenylisopropan und 4,4'-Dihydroxydiphenyl-3,3,5-trimethylcyclohexan mit einem mittleren Molekulargewicht von 30000 bis 50000. Die zweite Bindemittelkomponente ist ein thermoplastisches, lineares, nicht-ionisches, aliphatisches oder cycloaliphates Polyesterpolyurethan.

DE 198 32 570 A 1

BEST AVAILABLE COPY

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine hochtemperaturbeständige und flexible Druckfarbe nach dem Oberbegriff des Anspruches 1. Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung dieser Druckfarbe zur Erzeugung dünnwandiger, dekorierter, tiefgezogener Formkörper, wobei die Druckfarbe auf einer ebenen Folie aus einem thermoplastischen Material aufgebracht wird, die anschließend nach dem bekannten Höchstdruckverfahren verformt wird.

Eine hochtemperaturbeständige flexible Druckfarbe nach dem Oberbegriff des Anspruches 1, insbesondere eine solche Siebdruckfarbe ist aus dem Dokument DE-A1-44 21 561 bekannt. Die Besonderheit der bekannten Siebdruckfarbe liegt in der Auswahl bestimmter Homopolycarbonate oder Copolycarbonate als Bindemittel. Die Nacharbeitung der Lehre dieser Druckschrift ergab, daß selbst die dort als bevorzugt herausgestellten Bindemittel in Form eines Homopolycarbonates auf der Basis 4,4'-Dihydroxy-diphenyl-3,3,5-trimethylcyclohexan oder in Form eines Copolycarbonates auf der Basis von 4,4'-Dihydroxydiphenylisopropan und 4,4'-Dihydroxy-diphenyl-3,3,5-trimethylcyclohexan zu Druckfarben führt, die zwar die erforderliche Temperaturbeständigkeit aufweisen, die jedoch nach Auftrag und Trocknung auf den typischerweise verwendeten Substraten, insbesondere Folien aus thermoplastischen aromatischen Polycarbonaten oder Polymethylmethacrylaten eine so starke Oberflächenspannung entwickeln, daß diese Substrate, insbesondere bei den zumeist verwendeten Schichtstärken zwischen 100 und 500 µm stark verworfen werden, ja wellig und aufgerollt werden. Dieser Aspekt wird in der DE-A1-44 21 561 nicht angesprochen, noch werden dort Mittel und Maßnahmen zur Abhilfe angegeben.

Das Dokument DE-A1 44 24 106 offenbart Schichtstoffe einer Dicke von 0,2 mm bis 20 mm, die bestehen aus

- einer 0,02 mm bis 0,8 mm dicken Folie aus thermoplastischem Kunststoff,
- einer Farbschicht, deren Erweichungstemperatur über dem der thermoplastischen Kunststoff-Folie liegt,
- einer, bei Raumtemperatur klebfreien Polyurethanschicht und
- einer 0,1 bis 19 mm starken Trägerschicht thermoplastischem Kunststoff.

Die Farbschicht kann als Bindemittel das vorstehend genannte Homopolycarbonat oder Copolycarbonat enthalten. Die Polyurethanschicht besteht vorzugsweise aus einem linearen, ionischen Polyesterpolyurethan, das aus aliphatischen oder aromatischen Diisocyanaten, linearen Polyesterdiolen und gegebenenfalls Kettenverlängerungsmitteln erhältlich ist. Wird die Trägerschicht auf dem Verbund aus mit Farbschicht bedruckter Folie und Polyurethanschicht durch Hinterspritzen aufgebracht, so wird typischerweise bei Temperaturen von 280°C und mehr gearbeitet. Unter diesen Bedingungen kann es zu einer Verwaschung der Farbschicht kommen.

Das Dokument DE-B1-23 58 948 offenbart eine UV-härtende Druckfarbe, deren Bindemittel aus mehreren Bindemittelkomponenten besteht. Vorzugsweise sind als Bindemittelkomponenten vorgesehen:

- ein Polymerisat, das 3 bis 6 polymerisierbare olefinische Doppelbindungen vom Acryltyp und 2 bis 6 Urethangruppen pro Molekül enthält;
- Umsetzungsprodukte von Diglycidyläthern verzweigter aliphatischer oder cycloaliphatischer Diole mit mindestens 1 Mol Acrylsäure/Epoxidgruppe;
- Bis-N-methylolacrylamidäther von Neopentylglykol oder Hydroxypivalinsäure-neopentylglykolmonoester.

Schließlich ist in der Fachwelt bekannt, daß Mischungen aus thermoplastischen Polyarylaten mit einer Glasübergangstemperatur (T_g) größer 180°C und thermoplastischen Polyurethanen unverträglich sind, wenn sie gemeinsam einer thermoplastischen Verarbeitung unterzogen werden.

"Hochtemperaturbeständig" bezeichnet im vorliegenden Falle solche Druckfarben, die nach der Aufbringung auf einem Substrat und üblicher Trocknung bei der Weiterverarbeitung des Substrates oder bei der typischen Verwendung des Substrates Temperaturen zwischen 160 und 200°C ausgesetzt werden können, ohne daß es zu einem Erweichen oder Verlaufen der Druckfarbe kommt oder deren Farbwerte verfälscht werden oder sich die Druckfarbe teilweise vom Substrat ablöst.

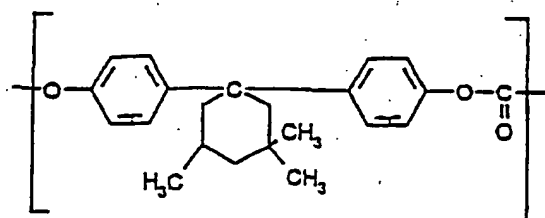
"Flexibel" bezeichnet im vorliegenden Falle solche Druckfarben, die wenigstens eine solche Verformbarkeit aufweisen, daß die Druckfarbe nach Auftrag und typischer Trocknung auf einer thermoplastischen Folie einer schlagartigen Verformung der Folie standhält wie sie typischerweise beim Höchstdruckverfahren gemäß EP-B1-0 371 425 bzw. DE-C1-38 40 542 standhält, ohne daß die Farbschicht reißt oder sich vom Substrat ablöst.

Davon ausgehend besteht die Aufgabe bzw. das der vorliegenden Erfindung zugrundeliegende objektive technische Problem darin, eine hochtemperaturbeständige flexible Druckfarbe der gattungsgemäßen Art (gemäß DE-A1-44 21 561) bereitzustellen, die sich nahezu spannungsfrei auf den üblichen Trägerfolien auftragen läßt, auch nach Trocknung die Trägerfolie nicht merkbar verwirft und die den Beanspruchungen bei der Weiterverarbeitung der mit dieser Druckfarbe bedruckten Trägerfolie nach dem bekannten Höchstdruckverfahren ohne Ribbildung oder Ablösung von der Trägerfolie und/oder Beeinträchtigung des mit der Druckfarbe erzeugten Bildes standhält.

Ausgehend von einer hochtemperaturbeständigen flexiblen Druckfarbe zum Bedrucken von Kunststoffen, bestehend aus Pigmenten, Bindemittel und gegebenenfalls üblichen Druckfarben-Hilfsstoffen, wobei der Bindemittelgehalt wenigstens 20 Gew.-% ausmacht, bezogen auf das Druckfarben-Gesamtgewicht, und dieses Bindemittel seinerseits besteht aus 40 bis 90 Gew.-% erster Bindemittelkomponente und aus 60 bis 10 Gew.-% zweiter Bindemittelkomponente, je bezogen auf das Bindemittel-Gesamtgewicht, wobei die erste Bindemittelkomponente ausgewählt ist aus

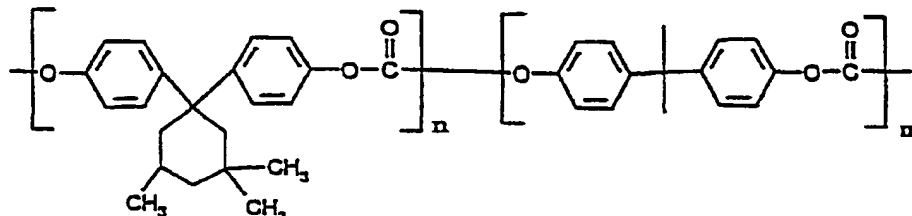
- einem Homopolycarbonat auf der Basis 4,4'-Dihydroxydiphenyl-3,3,5-trimethylcyclohexan, das im wesentlichen entsprechend nachstehender Strukturformel (I) aufgebaut ist und ein mittleres Molekulargewicht von 20.000 bis 40.000 aufweist:

(I)



– und/oder aus einem Copolycarbonat auf der Basis von 4,4'-Dihydroxydiphenylisopropan und 4,4'-Dihydroxydiphenyl-3,3,5-trimethylcyclohexan, das im wesentlichen entsprechend nachstehender Strukturformel (II) aufgebaut ist und das ein mittleres Molekulargewicht von 30.000 bis 50.000 aufweist:

(II)



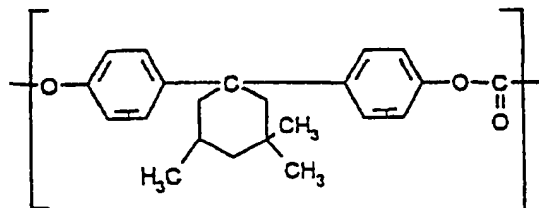
wobei n für mehr als 50 Mol-% und weniger als 95 Mol-%, sowie m für mehr als 5 Mol-% und weniger als 50 Mol-% des Copolycarbonates gemäß (II) steht;

ist die erfindungsgemäße Lösung obiger Aufgabe dadurch gekennzeichnet, daß die zweite Bindemittelkomponente ein thermoplastisches, lineares, nichtionisches, aliphatisches oder cycloaliphatisches Polyesterpolyurethan ist, das durch Umsetzung aliphatischer oder cycloaliphatischer Diisocyanate mit einem, ein mittleres Molekulargewicht von 1.000 bis 5.000 aufweisenden aliphatischen Polyesterpolyol, gegebenenfalls in Anwesenheit eines Kettenverlängerungsmittels, bei Einhaltung eines NCO/OH-Aequivalentverhältnisses von 0,9 : 1,0 bis 1,0 : 1,1, gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators, in einem organischen, keine aktiven Wasserstoffe aufweisenden Lösemittel erhältlich ist.

Die vorliegende Erfindung beruht auf der überraschenden Erkenntnis, daß sich Mischungen aus den bekannten thermoplastischen Polyarylaten und den erfindungsgemäß vorgesehenen thermoplastischen, linearen, nicht-ionischen, aliphatischen oder cycloaliphatischen Polyesterpolyurethanen gemeinsam in organischen Lösemitteln wie Ketonen, Estern, und aromatischen Kohlenwasserstoffen sowie in derartigen Lösemittelgemischen lösen lassen. Die so erhaltenen Lösungen sind filtrierbar und lassen sich zu homogenen Lackschichten vergießen, die nach dem Abdampfen der/des Lösemittel(s) nahezu spannungsfrei sind. Die so erzeugten Lackschichten weisen eine sehr hohe Haftung zu den verschiedenen typischerweise eingesetzten thermoplastischen Polymeren auf. Die Temperaturbeständigkeit der so erzeugten Lackschichten kann je nach Mischungsverhältnis und chemischer Struktur der Bindemittelkomponenten zwischen 160 und 200°C betragen. Durch gezielte, maßvolle Vernetzung der Polyurethankomponente kann eine noch höhere Temperaturbeständigkeit erzielt werden. Die so erhaltenen Druckfarben sind bestens geeignet zur Erzeugung dünnwandiger, dekorierter, tiefgezogener Formkörper, wobei die Druckfarbe auf einer ebenen Folie aus einem thermoplastischen Material aufgebracht wird, die anschließend nach dem bekannten Höchstdruckverfahren verformt wird, wobei bei Bedarf die bedruckte und verformte thermoplastische Folie anschließend mit einem thermoplastischen Kunststoff hinterspritzt wird.

Die erfindungsgemäße Druckfarbe enthält wenigstens 20 Gew.-% und vorzugsweise nicht mehr als 40 Gew.-% Bindemittel, je bezogen auf das Druckfarben-Gesamtgewicht. Erfindungsgemäß besteht dieses Bindemittel aus einer ersten Bindemittelkomponente und einer zweiten Bindemittelkomponente. Die erste Bindemittelkomponente macht 40 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 55 bis 80 Gew.-% des Bindemittel-Gesamtgewichtes aus. Bei dieser ersten Bindemittelkomponente kann es sich um ein Homopolycarbonat auf der Basis von 4,4'-Dihydroxydiphenyl-3,3,5-trimethylcyclohexan handeln, das im wesentlichen entsprechend nachstehender Strukturformel (I) aufgebaut ist und das ein mittleres Molekulargewicht von 20.000 bis 40.000 aufweist

(I)



nachstehend kurz: "das Homopolycarbonat".

Weiterhin kann es sich bei dieser ersten Bindemittelkomponente um ein Copolycarbonat auf der Basis von 4,4'-Dihydroxydiphenylisopropan und 4,4'-Dihydroxydiphenyl-3,3,5-trimethylcyclohexan handeln, das im wesentlichen entspre-

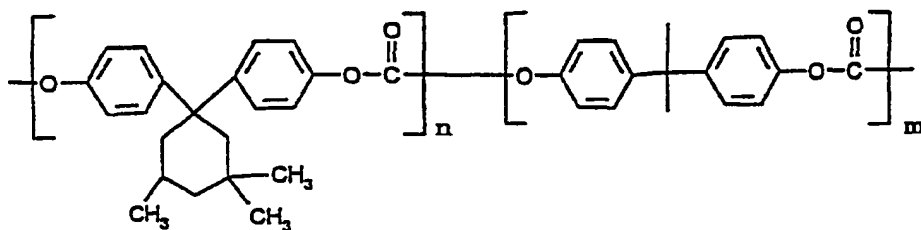
chend nachstehender Strukturformel (II) aufgebaut ist und das ein mittleres Molekulargewicht von 30.000 bis 50.000 aufweist:

(II)

5

10

15



20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

wobei n für mehr als 50 Mol-% und weniger als 95 Mol-%, sowie m für mehr als 5 Mol-% und weniger als 50 Mol-% des Copolycarbonates gemäß (II) steht, nachstehend kurz: "das Copolycarbonat". Die Verteilung des 4,4'-Dihydroxydiphenylisopropan im Copolycarbonat kann über eine statistische oder über eine blockweise Verknüpfung erfolgen. Ausdrücklich sei darauf hingewiesen, daß eine physikalische Mischung von 4,4'-Dihydroxydiphenyl-3,3,5-trimethylcyclohexan und 4,4'-Dihydroxydiphenylisopropan nicht geeignet wäre, weil beim Versuch der Erzeugung einer Lösung in einem ansonsten geeigneten organischen Lösungsmittel das 4,4'-Dihydroxydiphenylisopropan ausgefällt werden würde.

Mit der Maßgabe, daß das Homopolycarbonat bzw. das Copolycarbonat "im wesentlichen entsprechend nachstehender Strukturformel (I) bzw. (II) aufgebaut ist", soll ausgedrückt werden, daß das Homopolycarbonat und das Copolycarbonat zu wenigstens 90 Mol-% aus den angegebenen Struktureinheiten aufgebaut ist. Die restlichen abweichenden Struktureinheiten resultieren aus statistischen Abweichungen, gezielten Modifizierungen und Kettenabbruchreaktionen.

Die Herstellung des Homopolycarbonates und des Copolycarbonates sowie deren Einsatz als bevorzugte Bindemittel in hochtemperaturbeständigen flexiblen Siebdruckfarben sind in dem Dokument DE-A1-44 21 561 ausführlich beschrieben; zur Vermeidung von Wiederholungen wird auf die Offenbarung dieser Druckschrift Bezug genommen. Für den Einsatz im Rahmen der vorliegenden Erfindung soll das Homopolycarbonat ein mittleres Molekulargewicht (Gewichtsmittel, ermittelt durch Gelchromatographie nach vorheriger Eichung) von 20.000 bis 40.000 aufweisen; entsprechend soll das Copolycarbonat ein mittleres Molekulargewicht von 30.000 bis 50.000 aufweisen. Die Regulierung des Molekulargewichtes kann mit Hilfe von Kettenabbrechern erfolgen; zu geeigneten Kettenabbrechern gehören monofunktionale Phenole, wie etwa Phenol, tert.-Butylphenol und andere alkylsubstituierte Phenole, beispielsweise mit verzweigten C₈- und/oder C₉-Alkylresten substituierter Phenole.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung kann als erste Bindemittelkomponente auch ein Gemisch aus Homopolycarbonat und Copolycarbonat eingesetzt werden. Gut geeignet ist beispielsweise ein solches Gemisch, das 20 bis 80 Gew.-% Homopolycarbonat und 80 bis 20 Gew.-% Copolycarbonat enthält, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der ersten Bindemittelkomponente. In diesem Falle kann als Zwischenprodukt zur Herstellung der Druckfarbe eine Lösung erzeugt werden, die in einem geeigneten organischen Lösemittel oder Lösemittelgemisch Homopolycarbonat, Copolycarbonat und das erfindungsgemäß vorgesehene aliphatische oder cycloaliphatische Polyesterpolyurethan enthält.

Nach einem wesentlichen Gesichtspunkt der Erfindung enthält die erfindungsgemäße Druckfarbe zusätzlich zu der vorstehend erläuterten ersten Bindemittelkomponente eine zweite Bindemittelkomponente, nämlich ein thermoplastisches, lineares, nicht-ionisches, aliphatisches oder cycloaliphatisches Polyesterurethan; nachstehend kurz "das Polyesterpolyurethan".

Das Polyesterpolyurethan kann in an sich bekannter Weise durch Umsetzung eines aliphatischen oder cycloaliphatischen Diisocyanates mit einem aliphatischen Polyesterpolyol, insbesondere Polyesterdiol auf der Basis aliphatischer Carbonsäuren und difunktionaler Alkohole erfolgen. Zu geeigneten aliphatischen Diisocyanaten gehören geradkettige aliphatische Diisocyanate wie etwa 1,4-Diisocyanatobutan, 1,6-Diisocyanatohexan und 1,10-Diisocyanatodecan, ferner 1,5-Diisocyanato-2,2-dimethylpentan, 2,2,4-Trimethyl-1,6-diisocyanatohexan. Zu geeigneten cycloaliphatischen Diisocyanaten gehören 1,3- und 1,4-Diisocyanatocyclohexan, 1-Methyl-2,4- und -2,6-Diisocyanatocyclohexan sowie deren Isomerengemische, 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Methylen-dicyclohexyl-diisocyanat sowie deren Isomerengemische und Isophorondiisocyanat (1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan). Zur Einstellung des gewünschten NCO-Aequivalentes können in geringem Umfang auch monofunktionale Isocyanate wie etwa Cyclohexylisocyanat sowie höherfunktionale Polyisocyanate, wie etwa trimeres 1,6-Diisocyanatohexan eingesetzt werden. Cycloaliphatische Diisocyanate liefern Produkte mit besonders hoher Farbbeständigkeit und geringer Klebrigkeit. Vorzugsweise werden deshalb 1,4-Diisocyanatocyclohexan, Isophorondiisocyanat und 4,4'-Methylen-di(cyclohexyldiisocyanat) eingesetzt.

Im Hinblick auf die geforderte hohe Temperaturbeständigkeit soll auch die Polyesterpolyol-Komponente aus aliphatischen Carbonsäuren und aliphatischen Diolen oder Polyolen aufgebaut sein. Zu geeigneten aliphatischen Dicarbonsäuren gehören Adipinsäure, Acetalsäure, Sebacinsäure, Maleinsäure, Glutarsäure und andere aliphatische Dicarbonsäuren. Weiterhin kann der Polyester in geringem Umfang auch monobasische Carbonsäuren enthalten, wie etwa Essigsäure, Stearinsäure, Hydroxystearinsäure und Oleinsäure. Es versteht sich, daß anstelle der vorstehend genannten Dicarbonsäuren auch die entsprechenden Säureanhydride eingesetzt werden können.

Die vorstehend genannten Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydride werden mit organischen Polyolen zu den gewünschten Polyesterpolyolen verestert. Zu geeigneten Polyolen gehören insbesondere aliphatische Diole wie Alkylenglykole wie etwa Ethylenglykol und 1,4-Dihydroxybutan, 1,5-Dihydroxypentan, Neopentylglykol, Cyclohexan-diol, Cyclohexan-dimethanol, und Polyetherglykole, wie etwa Poly(oxytetramethylenglykol) und dergleichen. In geringem Umfang können auch höhere Polyalkohole eingesetzt werden, wie beispielsweise Trimethylolpropan, Trimethyloläthan,

Pentaerytritol sowie oxyalkylierte Polyalkohole, beispielsweise ein Umsetzungsprodukt von Trimethylolpropan mit 20 Mol Ethylenoxid. In geringem Umfang können auch monofunktionale Alkohole wie etwa n-Propylalkohol und n-Butylalkohol vorhanden sein.

Geeignet sind ferner die Ester der Kohlensäure mit den genannten Diolen, insbesondere solche mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie 1,4-Dihydroxybutan und/oder 1,6-Dihydroxyhexan, Kondensationsprodukte von ω -Hydroxycarbonsäuren, beispielsweise ω -Hydroxycaprönsäure und vorzugsweise Polymerisationsprodukte von Lactonen, beispielsweise gegebenenfalls substituierten ω -Caprolactonen.

Durch Polyveresterung der vorstehend genannten Carbonsäuren und Polyole werden Polyesterpolyole erzeugt. Die Veresterung wird wenigstens solange fortgesetzt, bis Polyesterpolyole mit einem Molekulargewicht höher 1.000 erhalten werden; mehr bevorzugt sind höhermolekulare Polyesterpolyole mit einem Molekulargewicht bis zu etwa 5.000, weil die höhermolekularen Polyesterpolyole thermoplastische Polyesterurethane mit optimalen elastomeren Eigenschaften bilden.

Die Umsetzung zu Polyesterpolyurethanen kann nach an sich bekannten Verfahrensweisen erfolgen. Beispielsweise wird zumeist zuerst das Diisocyanat in einen Reaktor gegeben, und anschließend wird das Polyesterpolyol zugesetzt; das so erhaltene Gemisch kann dann gegebenenfalls erhitzt werden, bis das Diisocyanat vollständig mit den aktiven Wasserstoffatomen der Hydroxylgruppen reagiert hat. Bei Bedarf kann ein Katalysator zur Beschleunigung der Reaktion zugegeben werden. Zu geeigneten Katalysatoren gehören beispielsweise tertiäre Amine, Triethylamin, Dimethylcyclohexylamin, N-Methyl-morpholin, N,N-Dimethyl-piperazin und organische Metallverbindungen wie Titansäureester, Eisenverbindungen und Zinnverbindungen wie etwa Dibutylzinndiacetat, Dibutylzinndilaureat, Zinn-II-octoat und dgl. Die Reaktionsdauer kann einige Minuten bis einige Tage betragen, je nach Reaktivität der Reaktionspartner, der Umsetzungstemperatur und der Anwesenheit oder Abwesenheit eines Katalysators.

Typischerweise wird das Polyesterpolyurethan in einem organischen Lösungsmittel erzeugt, das gegenüber den Reaktionsbedingungen und den Reaktionspartnern weitgehend inert ist. Die Umsetzung in einem Lösungsmittel ist zweckmäßig, um die Reaktionspartner in flüssigem Zustand zu halten und um eine bessere Temperaturregelung während der Umsetzung zu gewährleisten; hierbei dient das Lösungsmittel als Wärmereservoir und gegebenenfalls auch als Rückflußmedium. Das verwendete Lösungsmittel darf keine nach Zerewitinoff aktiven Wasserstoffatome enthalten. Zu geeigneten Lösungsmitteln gehören Dimethylformamid, Ester, Ether, KETOester und Ketone, wie beispielsweise Methylcyclohexylketon und Aceton, Glykoletherester, hydrierte Furane und deren Gemische. Zur Erzeugung von Polyesterpolyurethanen mit optimalen elastomeren Eigenschaften wird vorzugsweise ein Polyesterpolyol mit vergleichsweise hohem Molekulargewicht von etwa 2.000 bis 5.000 eingesetzt, dessen Anteil am Gesamtgewicht der Reaktionspartner etwa 25 bis 80 Gew.-% ausmacht. Das organische Diisocyanat wird in einer ausreichenden Menge verwendet, um mit der ausgewählten Menge Polyesterpolyol so zu reagieren, daß sich ein NCO/OH-Aequivalentverhältnis von 0,9 : 1,0 bis 1,0 : 1,1 einstellt; noch weiter bevorzugt ist ein NCO/OH-Aequivalentverhältnis von 0,95 : 1,0 bis 1,0 : 1,0.

Gegebenenfalls kann dem Reaktionsgemisch zusätzlich ein Kettenverlängerungsmittel zugesetzt werden. Die Zugabe von Kettenverlängerungsmitteln erhöht das Molekulargewicht des letztlich erzeugten Polyesterpolyurethans und fördert dessen thermoplastische Eigenschaften. Als Kettenverlängerungsmittel kommen vorzugsweise aliphatische Glykole mit 2 bis 14 Kohlenstoffatomen in Betracht. Besonders bevorzugte Kettenverlängerungsmittel sind 1,4-Dihydroxybutan, 1,6-Dihydroxyhexan und deren Gemische. Vorzugsweise kann pro 1 Mol Polyesterdiol ein Zusatz von 0,1 bis 2 Mol Kettenverlängerungsmittel bzw. Gemisch aus Kettenverlängerungsmitteln vorgesehen werden. Letztendlich soll ein hochmolekulares, thermoplastisches Polyesterpolyurethan erzeugt werden, daß vorzugsweise ein mittleres Molekulargewicht von 10.000 und mehr aufweist.

Wie bereits oben angedeutet, kann dem Reaktionsgemisch zusätzlich eine kleine Menge höherfunktionelles Polyisocyanat zugesetzt werden, wie beispielsweise Tris-(6-isocyanatohexyl)-biuret, um die mechanischen Eigenschaften des Polyesterpolyurethans noch weiter zu verbessern.

Erfindungsgemäß sind nicht-ionische Polyesterpolyurethane vorgesehen; d. h. es fehlen freie Säuregruppen und/oder salzartige Gruppen, die nach dem Stand der Technik häufig in Polyurethane eingebaut werden, um in Wasser dispergierbare Polyurethane zu erhalten.

Die erfindungsgemäß vorgesehenen Polyesterpolyurethane weisen vorzugsweise ein Molekulargewicht (Gewichtsmittel, bestimmt durch Gelchromatographie) höher 10.000 auf, um ein thermoplastisches Material zu erhalten. Besonders bevorzugt weist das Polyesterpolyurethan ein mittleres gewichtsmäßiges Molekulargewicht von 100.000 bis 500.000 auf. Wird eine Lösung eines erfindungsgemäß vorgesehenen Polyesterpolyurethans in einem organischen Lösemittel oder Lösemittelgemisch auf einer Glasplatte aufgebracht, so bleibt nach Verdunstung des Lösemittels ein bei Raumtemperatur völlig klebefreier Polyesterpolyurethan-Film zurück.

Das erfindungsgemäß vorgesehene Bindemittel besteht aus der oben erläuterten ersten und zweiten Bindemittelkomponente. Ein physikalisches Mischen dieser beiden Komponenten, beispielsweise durch Erzeugung feinteiliger Pulver der beiden Komponenten und Vermischung dieser Pulver oder durch gemeinsame Schmelzextrusion der beiden Komponenten und Zerkleinerung des Extrudates ist nicht möglich, weil bei der anschließenden thermoplastischen Verarbeitung eine thermischer Abbau der Polyurethankomponente auftreten würde. Andererseits ist im Rahmen der Erfindung überraschenderweise festgestellt worden, daß sich diese beiden Bindemittelkomponenten in ausgewählten organischen Lösemitteln oder Lösemittelgemischen gemeinsam lösen lassen. Je nach Lösemittel können diese Lösungen Bindemittelgehalte von etwa 10 bis 40 Gew.-% aufweisen, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung. Diese Lösungen lassen sich zu homogenen Lackschichten vergießen, die nach dem Abdampfen des Lösemittels auf den üblicherweise eingesetzten Substraten nahezu spannungsfrei aufziehen und eine sehr hohe Haftung zu diesen Substraten aufweisen. Weiterhin können in diese Lösungen oder in plastische, hochviskose Massen, die nach weitgehender Entfernung der Lösemittel erhalten worden sind, die nicht-flüchtigen Bestandteile eingearbeitet werden, die typischerweise in Druckfarben enthalten sind. Zu diesen nicht-flüchtigen Bestandteilen gehören in erster Linie Pigmente, Füllstoffe und/ oder sonstige übliche Druckfarben-Hilfsstoffe.

Zu geeigneten organischen Lösemitteln zur Erzeugung einer gemeinsamen Lösung der ersten Bindemittelkomponente

und der zweiten Bindemittelkomponente gehören beispielsweise Ketone, Ester und aromatische Kohlenwasserstoffe. Ein gut geeignetes und bevorzugtes Keton ist Cyclohexanon. Ein gut geeigneter und bevorzugter Ester ist Methoxypropylacetat. Zu geeigneten aromatischen Kohlenwasserstoffen gehören alkylierte Aromaten, wie etwa Toluol und die Xylole. Ein besonders gut geeignetes Gemisch aromatischer Kohlenwasserstoffe ist das von ESSO AG unter der Handelsbezeichnung SOLVESSO 100 vertriebene Lösemittel mit einem Siedebereich von 110 bis 122°C. Ein besonders gut geeignetes Lösemittelgemisch besteht beispielsweise aus aromatischen Kohlenwasserstoffen (SOLVESSO 100, eine Marke der ESSO AG) Cyclohexanon, Diacetonalkohol und Methoxypropylacetat.

Zur Herstellung der gemeinsamen Lösung werden die feinteiligen, insbesondere pulverförmigen ersten und zweiten Bindemittelkomponenten in einem geschlossenen Behälter bei Raumtemperatur in dem ausgewählten Lösemittel oder Lösemittelgemisch gerührt. Beispielsweise kann in einem Lösemittelgemisch aus 20 Gew.-% Cyclohexanon, 20 Gew.-% Methoxypropylacetat, 30 Gew.-% Diacetonalkohol und 30 Gew.-% SOLVESSO 100 bei Raumtemperatur 3 h lang gerührt werden, um eine filtrierbare Bindemittel-Lösung zu erzeugen. Im Einzelfalle kann die zweite Bindemittelkomponente auch in Form derjenigen filtrierten Lösung zugesetzt werden, die bei der Herstellung des Polyesterpolyurethans in einem geeigneten Lösungsmittel anfällt.

Im Falle von gut bis sehr gut lösenden Lösemittelgemischen können in der Lösung Bindemittel-Feststoffgehalte von wenigstens 10 Gew.-% vorzugsweise von etwa 20 bis 40 Gew.-% Bindemittel erzielt werden, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung. Hierbei enthält die Lösung vorzugsweise 60 bis 95 Gew.-% erste Bindemittelkomponente und 40 bis 5 Gew.-% zweite Bindemittelkomponente, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Bindemittellösung.

In die so erzeugte Bindemittellösung werden die weiteren typischen nicht-flüchtigen Bestandteile einer Druckfarbe eingearbeitet; zu diesen weiteren Bestandteilen gehören insbesondere Pigmente, Füllstoffe und/ oder sonstige übliche Druckfarben-Hilfsstoffe.

Die Auswahl geeigneter Pigmente unterliegt praktisch keiner Beschränkung, sofern die geforderte Temperaturbeständigkeit gewährleistet ist. Es können organische oder anorganische Pigmente vorgesehen werden. Zu geeigneten organischen Pigmenten gehören beispielsweise Pigmente aus der Azo-, Anthrachinon-, Azoporphin-, Thioindigo-, Dioxazin-, Naphthalintetracarbonsäure- oder Perylentetracarbonsäure-Reihe sowie Phthalocyaninverbindungen. Ergänzend wird auf die im Colour-Index, 2. Auflage aufgeführten Pigmente und Farbstoffe verwiesen. Zu geeigneten anorganischen Pigmenten gehören beispielsweise Eisenoxide, Ultramarine, Zinksulfide, Siliciumdioxide, Aluminiumoxide, Titanoxide, Nickel- und Chromverbindungen, Phosphor-Wolfram-Molybdänsäure-Bronzen sowie Ruße. Der Begriff "Pigment" soll auch Farbstoffe einschließlich löslicher Farbstoffe einschließen.

Bei Bedarf kann in die Druckfarbe zusätzlich ein Füllstoff eingearbeitet werden. Zu geeigneten Füllstoffen gehören Carbonate, Sulfate, Silikate und Oxide der Alkali- und Erdalkalimetalle, gegebenenfalls auch des Aluminiums und Titans. Beispielsweise sind gut geeignet Magnesium-, Calcium- und Bariumcarbonat, Calcium- und Bariumsulfat, Natrium-(Kalium)-Aluminium-Silikate, Aluminium-, Titan-, und Siliciumoxide. Auch Gemische dieser Verbindungen sind einsetzbar.

Ferner können in die Druckfarbe übliche und bekannte Druckfarben-Hilfsstoffe eingearbeitet werden. Zu solchen Hilfsstoffen gehören beispielsweise Netz- und Dispergierhilfsmittel, Antiabsetzmittel, Verlaufsmittel, Haftvermittler, Stabilisatoren, Kratzfestmittel, und dgl.

Typischerweise werden diese weiteren nicht-flüchtigen Druckfarbenbestandteile in einem Anteil von etwa 0,05 bis 5 Gewichtsteile auf 100 Gewichtsteile Bindemittellösung eingearbeitet. Das Einarbeiten kann beispielsweise durch Dispergierung erfolgen.

Wegen ihrer hohen Temperaturbeständigkeit, ihrer hohen Flexibilität und thermoplastischen Eigenschaften sind die erfindungsgemäßen Druckfarben besonders gut geeignet zur Erzeugung dünnwandiger, dekorierter tiefgezogener Formkörper nach dem sogenannten Höchstdruckverfahren gemäß EP-B1-0 371 425 bzw. DE-C1-38 40 542. Bekanntlich wird nach diesem Höchstdruckverfahren auf einer anfänglich ebenen Folie aus vorzugsweise thermoplastischem Material in einem oder mehreren Schritt(en) ein einfarbiges oder mehrfarbiges Muster/Motiv aus Druckfarbe aufgebracht. Nach der Trocknung erfolgt eine isostatische Verformung, bei einer Arbeitstemperatur unterhalb der Verformungstemperatur des thermoplastischen Folienmaterials, wobei ein Druckfluid unter einem Druckfluid-Druck größer 20 bar unmittelbar und direkt auf das ebene bedruckte Folienmaterial einwirkt und dieses schlagartig an den Formhohlraum einer Form anpaßt. Hierbei lassen sich Verformungsverhältnisse von Durchmesser/Höhe bis wenigsten 2 : 1 erzielen.

Nach diesem Höchstdruckverfahren lassen sich in einem Arbeitsschritt auch Verbundstrukturen verformen, die zusätzlich zu der bedruckten Folie wenigstens noch eine weitere Lage oder Schicht enthalten. Bei dieser weiteren Lage kann es sich beispielsweise um eine weitere Folie oder um ein etwa 0,02 bis 0,5 mm dickes Metallgewebe handeln, daß mit einer Beschichtung aus einem elektrisch hochleitfähigen und hochelastischen Material versehen ist, wie das in der Deutschen Patentanmeldung Nr. 198 01 985.8 (vom 20. Jan. 1998) beschrieben ist.

Häufig wird anschließend noch eine Verstärkung der so verformten bedruckten Folie vorgenommen. Hierzu wird die bedruckte und verformte Folie in einer Spritzgußform mit thermoplastischem Kunststoff hinterspritzt, wobei dieser Kunststoff in direkten Kontakt mit der Druckfarbe kommen kann. Hierbei kann die zum Hinterspritzen eingesetzte Kunststoffschmelze Temperaturen von 280°C und mehr aufweisen. Danach werden dünnwandige Formkörper erhalten, bei denen sich der dekorative Aufdruck sandwich-artig zwischen thermoplastischem Folienmaterial und dem durch Hinterspritzen aufgetragenen thermoplastischen Kunststoff befindet. Für derartige dekorative dünnwandige Formkörper gibt es vielfältige Verwendungsmöglichkeiten, beispielsweise als Gehäuseteil von Gebrauchsgegenständen wie Rasierapparaten, Mobiltelefonen, als Leuchtzeichen- oder Instrumenten-Abdeckung, als Heizblende und dergleichen am Armaturenbrett von Kraftfahrzeugen, als Abdeckung einer Mehrfunktions-Rückleuchte bei Kraftfahrzeugen, als beleuchtbare Druck- oder Schalter-Taste und dergleichen.

Die folgenden Beispiele dienen zur weiteren Erläuterung der Erfindung ohne diese einzuschränken.

Beispiel 1

Als erste Bindemittelkomponente dient ein pulverförmiges Copolycarbonat aus 80 Mol-% 4,4'-Dihydroxydiphenyl-3,3,5-trimethylcyclohexan und 20 Mol-% 4,4'-Dihydroxydiphenylisopropan mit einem mittleren Molekulargewicht (Gewichtsmittel) von etwa 35.000. Als zweite Bindemittelkomponente dient ein thermoplastisches, lineares, nicht-ionisches aliphatisches Polyesterpolyurethan, das im wesentlichen aus 70 Gewichtsteilen 1,4-Dihydroxybutan-Adipinsäure-Polyester und 30 Gewichtsteilen 1,6-Diisocyanatohexan unter Standardbedingungen erhalten worden ist. Dieses Polyesterpolyurethan weist ein mittleres Molekulargewicht (Gewichtsmittel, bestimmt durch Gelchromatographie) von etwa 150.000 auf.

In einem mit einem Rührer ausgerüsteten Gefäß werden 700 g Lösemittelgemisch aus 250 g SOLVESSO 100 (aromatisches Kohlenwasserstoff-Lösemittel der Fa. ESSO), 150 g Cyclohexanon, 250 g Diacetonalkohol und 50 g Methoxypropylacetat angesetzt. In dieses Lösemittelgemisch werden nacheinander 240 g erste Bindemittelkomponente und 60 g zweite Bindemittelkomponente eingetragen. Das Gemisch wird bei Raumtemperatur etwa 3 h lang gerührt um eine weitgehend homogene Lösung zu erzeugen. Diese Lösung wird filtriert. Diese Lösung bildet eine klare, viskose Flüssigkeit mit einer Viskosität von etwa 10 Poise. Zur Erzeugung einer Druckfarbe werden in 100 Gewichtsteile dieser Lösung etwa Gewichtsteile eines Gemisches aus Pigmenten, Füllstoffen und Hilfsstoffen eingearbeitet. Dieses Gemisch wird auf einem Dreiwalzenstuhl zu einer Druckfarbe verarbeitet.

Die so erhaltene Farbe wird im Siebdruckverfahren auf einer 250 µm dicken Folie aus aromatischem Polycarbonat aufgedruckt. Hierbei werden einzelne Folienabschnitte mit einem Rautenmuster, andere Folienabschnitte zu mehr als 50% der Oberfläche mit Druckfarbe bedeckt, und noch andere Folienabschnitte vollständig mit Druckfarbe bedeckt. Die so bedruckte Folie wird in einem Tunneltrockner bei einer Lufttemperatur von 50°C und einem Luftdurchsatz von 120 m³/h getrocknet. Sämtliche Folienabschnitte bleiben nach dem Trocknen plan.

Vergleichsbeispiel 1

Im wesentlichen wird das Verfahren zur Erzeugung der Druckfarbe nach Beispiel 1 wiederholt; abweichend werden in 700 g Lösemittelgemisch 300 g erste Bindemittelkomponente eingearbeitet und gelöst (die Zugabe der zweiten Bindemittelkomponente unterbleibt). Die so erhaltene Lösung wird in gleicher Weise zu einer Druckfarbe verarbeitet, die in gleicher Weise auf der 250 µm dicken Folie aus aromatischem Polycarbonat aufgebracht und getrocknet wird. Nach dem Trocknen und Entnahme aus dem Spannrahmen rollt sich die bedruckte Folie zu einem Wickel auf. Aufgrund der hohen Oberflächenspannung zwischen Druckfarbe und Folie und der dadurch erzeugten Verwerfung der Folie ist die Verarbeitung der bedruckten Folie praktisch nicht möglich oder wäre nur unter erheblichem Arbeitsaufwand möglich.

Beispiel 2

Die bedruckte Folie nach Beispiel 1 wird nach dem bekannten Höchstdruck-Verformungsverfahren verformt und anschließend mit thermoplastischem Kunststoff hinterspritzt. Die ebene, bedruckte Folie wird nach dem Trocknen auf dem breiten Rahmen einer Negativform aufgelegt, deren Formhohlraum ein Schaltergehäuse mit einer Tiefe von etwa 8 mm abbildet. Die Form wird unter einem Hydraulikmitteldruck von etwa 100 t geschlossen. Durch das Gegenstück wird erwärmte Druckluft zugeführt, die eine Temperatur von etwa 120°C aufweist. Der Druckluftdruck beträgt etwa 300 bar und das Einlaßventil bleibt etwa 1 sec lang geöffnet. Hierbei erfolgt eine schlagartige, formgetreue Anformung an den Formhohlraum. Im Bereich der Ecken und Kanten beträgt der Krümmungsradius weniger als 2 mm. Die Druckfarbe hat diese Verformung ohne Rißbildung, oder Ablösung mitgemacht. Auch der mit dem Rautenmuster versehene Folienabschnitt zeigt nach dieser Verformung nahezu das ursprüngliche Muster, ohne Verzerrungen.

Anschließend wird die verformte Folie auf der bedruckten Seite bei einer Verarbeitungstemperatur von etwa 220°C mit Polymethylmethacrylat hinterspritzt. Auch nach diesem Hinterspritzen ist keinerlei Verlaufen, Verwaschen oder sonstige Beeinträchtigung des farbigen Motives festzustellen.

Beispiel 3

Im wesentlichen wird das Verfahren nach Beispiel 1 wiederholt. Abweichend dient als erste Bindemittelkomponente ein Homopolycarbonat auf der Basis 4,4'-Dihydroxydiphenyl-3,3,5-trimethylcyclohexan mit einem mittleren Molekulargewicht von etwa 30.000. Als zweite Bindemittelkomponente dient das Polyesterpolyurethan nach Beispiel 1. In das Lösemittelgemisch werden 180 g erste Bindemittelkomponente und 120 g zweite Bindemittelkomponente eingetragen. Die danach in gleicher Weise erzeugte Druckfarbe weist nahezu die gleiche Temperaturbeständigkeit jedoch eine höhere Flexibilität als die Druckfarbe nach Beispiel 1 auf. Somit eignet sich die Druckfarbe nach Beispiel 4 insbesondere zur Bedruckung von Folien, die anschließend sehr stark verformt werden müssen.

Patentansprüche

1. Hochtemperaturbeständige flexible Druckfarbe zum Bedrucken von Kunststoffen, bestehend aus Pigment, Bindemittel, Lösemittel, und gegebenenfalls üblichen Druckfarben-Hilfsstoffen, wobei der Bindemittelgehalt wenigstens 20 Gew.-% ausmacht, bezogen auf das Druckfarben-Gesamtgewicht, und dieses Bindemittel seinerseits besteht aus 40 bis 90 Gew.-% erster Bindemittelkomponente und aus 60 bis 10 Gew.-% zweiter Bindemittelkomponente, je bezogen auf das Bindemittel-Gesamtgewicht, wobei die erste Bindemittelkomponente ausgewählt ist aus
 - einem Homopolycarbonat auf der Basis 4,4'-Dihydroxydiphenyl-3,3,5-trimethylcyclohexan, das im we-

DE 198 32 570 A 1

sentlichen entsprechend nachstehender Strukturformel (I) aufgebaut ist und ein mittleres Molekulargewicht von 20.000 bis 40.000 aufweist:

BEST AVAILABLE COPY